

*cre*  
Previous DocNext Doc  
First HitGo to Doc#Generate Collection *add*

L12: Entry 5 of 13

File: JPAB

Jan 30, 1991

PUB-NO: JP403022313A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03022313 A

TITLE: MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTING OXIDE-COATED WIRE

PUBN-DATE: January 30, 1991

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOMINAGA, HARUO

KUROSAKA, AKITO

MIMURA, SHOJI

NAKAO, SATORU

TOMOMATSU, KAZUHIKO

AOYANAGI, MAMORU

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJIKURA LTD

APPL-NO: JP01156032

APPL-DATE: June 19, 1989

US-CL-CURRENT: 505/740; 505/951

INT-CL (IPC): H01B 13/00; H01B 12/06

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a flexible superconducting oxide-coated wire by using a platinum wire, a platinum alloy wire or a composite wire coated with platinum or platinum alloy as a core wire, and forming an oxide layer with superconductive composition around this core wire.

CONSTITUTION: Either one of a platinum wire, a platinum alloy wire and a composite wire coated with platinum or platinum alloy is used as a conductor 1. Two or three or more (Bi1-xPbx)2Sr2Ca1Cu2 Oy salt films 2 and CaCuO2 salt films 3 with the film thickness 0.01-0.5µm respectively are deposited in turn on the periphery of the conductor 1 by the spray pyrolysis method to form a film layer with the layer thickness 100µm or below, where  $0.1 \leq x \leq 0.3$ . The coated wire thus obtained is held in the oxidizing atmosphere at 840-880°C to form a superconducting high-temperature phase. A superconducting oxide-coated wire having a sufficient superconductive path, a dense organization, a superconducting phase arranged in the longitudinal direction, high critical current density and excellent flexibility can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-22313

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 B 13/00  
12/06

識別記号

HCU Z  
ZAA

庁内整理番号

7364-5G  
8936-5G

⑭ 公開 平成3年(1991)1月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 超電導酸化物被覆線材の製造方法

⑰ 特 願 平1-156032

⑱ 出 願 平1(1989)6月19日

⑲ 発 明 者	富 永 晴 夫	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑲ 発 明 者	黒 坂 昭 人	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑲ 発 明 者	味 村 彰 治	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑲ 発 明 者	中 尾 知	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑲ 発 明 者	友 松 和 彦	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑲ 発 明 者	青 柳 守	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑳ 出 願 人	藤倉電線株式会社	東京都江東区木場1丁目5番1号	
㉑ 代 理 人	弁理士 藤巻 正憲		

明 細 書

1. 発明の名称

超電導酸化物被覆線材の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 白金線、白金合金線及び白金又は白金合金を被覆して形成した複合線のうちのいずれかを芯線とし、スプレーパイロリシス法を使用してこの芯線の周囲に膜厚が夫々0.01乃至0.5 $\mu$ mの( $Bi_{1-x}Pb_x$ )、 $Sr_xCa_{1-x}CuO$ 、塩(但し、 $0.1 \leq x \leq 0.3$ )皮膜及び $CaCuO$ 。塩皮膜を交互に2又は3層以上被覆形成して100 $\mu$ m以下の層厚を有する被覆層を形成する工程と、得られた被覆線を840乃至880℃の酸化性雰囲気中に保持して超電導高温相を形成する工程とを有することを特徴とする超電導酸化物被覆線材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は白金線、白金合金線又は白金若しくは白金合金を被覆して形成した複合線を芯線とし、

超電導組成の酸化物層をこの芯線の周囲に形成した可塑性を有する超電導酸化物被覆線材の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、超電導酸化物の線材は以下に示すようにして製造されている。先ず、銀製のパイプ内に超電導酸化物組成の粉末を充填して封入し、この粉末が充填されたパイプをダイスにより引き抜き加工することにより圧粉成形し、次いで例えば800乃至850℃の温度で焼成することにより銀パイプ内の粉末を超電導化させる。その後、銀パイプを酸により溶解して超電導線材を得る。

又は、超電導酸化物組成の融液中に金属線材を通過させることにより、前記金属線材と融液との間の熱交換によって金属線材の表面に超電導酸化物組成の層を凝固させ、この後全体を熱処理することにより金属線材の表面を被覆する前記凝固層を超電導化させて超電導線材を得る。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述の如く製造された超電導線

材は、可撓性を有しないという欠点がある。即ち、パイプ引法により製造した超電導線材は圧粉成形焼結品であるため、粉体粒子間の結合が弱く、脆性破壊しやすい。また、溶融浸漬法により金属線材の被覆層として形成された超電導線材は形状的に可撓性を有しない。いずれの方法により製造した超電導線材も可撓性を有しないため、若干の変形を受けても超電導線材にクラックが発生しやすい。このため、長尺の線材を製造することができない。

また、従来の超電導線材はその臨界電流密度が低いという欠点も有する。即ち、パイプ引法により製造した超電導線材は圧粉成形焼結品であるので、ガラスであるため超電導パスが短く共に、配向性を有しないため、多数の超電導パスが得られない。一方、溶融浸漬法により形成された超電導線材は、緻密な組織を有するものの、超電導相が線材の半径方向に配向した組織であるため、臨界電流密度が低い。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので

合金線又は白金若しくは白金合金を被覆して形成した複合線を使用している。白金及び白金合金は高温の酸化性雰囲気中においても酸化されることがないため、後述する熱処理工程において840乃至880℃という高温の酸化性雰囲気中に長時間保持しても、酸化による脆化断線が発生する虞れがない。

この芯線の周囲にスプレーパイロリシス法を使用して、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩皮膜及び $\text{CaCuO}_2$ 、塩皮膜を交互に被覆形成する。即ち、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、及び $\text{CaCuO}_2$ を夫々硝酸等の酸に溶解し、この2種類の水溶液を個別に芯線の周囲に噴霧した後乾燥させて、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩皮膜及び $\text{CaCuO}_2$ 、塩皮膜を交互に2又は3層以上被覆することにより被覆層を形成する。

次に、このようにして得られた被覆線を840乃至880℃の酸化性雰囲気中に保持して熱処理を行う。これにより、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2$

あって、十分な超電導パスを有すると共に緻密な組織を有しており、また超電導相がその長手方向に配向していて臨界電流密度が高く、更に可撓性が優れた超電導線材を製造できる超電導酸化物被覆線材の製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明に係る超電導酸化物被覆線材の製造方法は、白金線、白金合金線及び白金又は白金合金を被覆して形成した複合線のうちのいずれかを芯線とし、スプレーパイロリシス法を使用してこの芯線の周囲に膜厚が夫々0.01乃至0.5μmの $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩（但し、 $0.1 \leq x \leq 0.3$ ）皮膜及び $\text{CaCuO}_2$ 、塩皮膜を交互に2又は3層以上被覆形成して100μm以下の膜厚を有する被覆層を形成する工程と、得られた被覆線を840乃至880℃の酸化性雰囲気中に保持して超電導高温相を形成する工程とを有することを特徴とする。

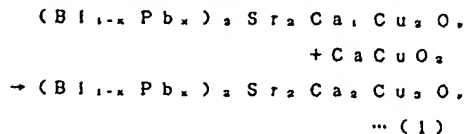
〔作用〕

本発明においては、芯線として、白金線、白金

$\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩及び $\text{CaCuO}_2$ 、塩は、例えば溶解液に硝酸を使用した場合は $\text{NO}_2$ ガスを放出して、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、酸化物及び $\text{CaCuO}_2$ 酸化物となる。

このように、スプレーパイロリシス法及び熱処理により形成された酸化物皮膜は、粉体焼結された酸化物に比して極めて緻密な構造になる。また、噴霧する水溶液の塩濃度及び噴霧時間を変化することにより、皮膜を所望の膜厚に形成できるという利点もある。

また、この熱処理により $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、皮膜と $\text{CaCuO}_2$ 、皮膜との各界面で下記第(1)式に示す化学反応により、化学式 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、で示される超電導高温相が生成する。



この超電導高温相は極めて緻密な構造であると

共に、超電導相が酸化物被覆線の長手方向に配向しているため、超電導状態における臨界電流密度が従来に比して極めて高い。

本発明においては、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩皮膜の $x$ の値、即ち $\text{Pb}$ 濃度はモル比で0.1乃至0.3である。  
 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩皮膜の $\text{Pb}$ 濃度 $x$ がモル比で0.1未満の場合又は0.3を超える場合は、いずれも熱処理工程において超電導高温相が安定して形成されないため、超電導状態における電流密度が低下する。このため、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩皮膜の $\text{Pb}$ 濃度はモル比で0.1乃至0.3とする。

また、各 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩皮膜及び $\text{CaCuO}_2$ 、塩皮膜の膜厚は夫々0.01乃至0.5 $\mu\text{m}$ である。この各皮膜の膜厚が0.01 $\mu\text{m}$ 未満の場合は、熱処理において各皮膜の界面での超電導高温相成長の指向性が少なくなり、所定方向に配向させることができない。一方、これらの皮膜の膜厚が0.5 $\mu\text{m}$ を超える場

合は、後工程で行う熱処理において、経済的な時間内で超電導高温相を生成しようとしても、未反応の超電導低温相が残留するため、超電導高温相の領域が十分大きな断面積を得ることができない。従って、超電導酸化物被覆線の断面積に対する超電導高温相の生成面積が少なくなるため、臨界電流密度が低下する。これらの理由により、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩皮膜及び $\text{CaCuO}_2$ 、塩皮膜の膜厚は0.01乃至0.5 $\mu\text{m}$ とする。

更に、この $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩皮膜及び $\text{CaCuO}_2$ 、塩皮膜からなる被覆層の層厚が100 $\mu\text{m}$ を超えると、熱処理後の超電導酸化物被覆線材において、0.2%程度の曲げ歪により超電導層にクラックが発生する。そして、この結果、超電導状態における臨界電流密度が低下する。このため、被覆層の厚さは100 $\mu\text{m}$ 以下とする。

更にまた、熱処理は840乃至880 $^{\circ}\text{C}$ の酸化性雰囲気において行う。処理温度が840 $^{\circ}\text{C}$ 未満の場合

は、超電導高温相の生成が不十分となり、その結果、臨界電流密度が低下する。一方、処理温度が880 $^{\circ}\text{C}$ を超えると、被覆層が熔融状態又は熔融状態に近い状態となり、超電導高温相が生成されないだけでなく、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ の低温相が分解してしまうことがある。このため、熱処理の温度は840乃至880 $^{\circ}\text{C}$ とする。

酸化性雰囲気中で熱処理を行うのは、超電導酸化物を高温に加熱した場合に、超電導酸化物中の酸素の離脱を抑制し、組成の変動を防止するためである。

#### 〔実施例〕

次に、本発明の実施例について添付の図面を参照して説明する。

第1図は本発明の第1の実施例方法を示す製造途中の超電導酸化物被覆線材の半径方向の断面図、第2図は同じくその長手方向の断面図である。

まず、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を0.8モル、 $\text{PbO}$ を0.2モル、 $\text{SrO}$ を2モル、 $\text{CaCO}_3$ を1モル、

$\text{CuO}$ を2モルの割合で混合し、この混合粉を780 $^{\circ}\text{C}$ の温度で30時間仮焼することにより $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ を形成した。そして、この $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ を5N硝酸に溶解させて、濃度が5重量%の硝酸塩水溶液を得た。

また、 $\text{CaCO}_3$ を1モル、 $\text{CuO}$ を1モルの割合で混合し、この混合物を800 $^{\circ}\text{C}$ の温度で30時間仮焼することにより、 $\text{CaCuO}_2$ を形成した。この $\text{CaCuO}_2$ を5N硝酸に溶解させて、濃度が5重量%の硝酸塩水溶液を得た。

次に、芯線として線径が0.2mm、長さが1mの白金線1を用意した。この白金線1に適宜電圧から通電を行って抵抗発熱させ、白金線1の表面温度を400 $^{\circ}\text{C}$ にした。そして、白金線1の周面に液体を均一に噴霧できるスプレー装置により、前記 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、硝酸塩水溶液及び $\text{CaCuO}_2$ 、硝酸塩水溶液を個別的に交互に噴霧した。このようにして、膜厚が0.05 $\mu\text{m}$ の $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、

硝酸塩皮膜2及び $\text{CaCuO}_2$ 硝酸塩皮膜3を交互に積層させて、総厚さが $50\mu\text{m}$ の被覆層を形成した。

次いで、この被覆線を長さが1.5mの管状炉内に内壁と接触しないように取付け、炉内に大気が通流するようにして860℃の温度で100時間熱処理した。

なお、熱処理は超電導高温相を配向させて形成するために、50時間以上行うことが好ましい。

この熱処理により、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 硝酸塩及び $\text{CaCuO}_2$ 硝酸塩は夫々 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 酸化物及び $\text{CaCuO}_2$ 酸化物となり、両者の界面に $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 酸化物超電導相が形成された。また、この熱処理の結果、酸化物被覆線の線径は $0.26\text{mm}$ となり、超電導酸化物被覆層の厚さは $30\mu\text{m}$ となった。

この超電導酸化物被覆線材を液体窒素中で冷却して超電導状態とし、臨界温度( $T_c$ )及び臨界電流密度( $J_c$ )を測定した。

その結果、臨界温度( $T_c$ )は110Kであり、臨界電流密度( $J_c$ )は従来の粉末銀ソース法に比して約20倍であった。また、この超電導酸化物被覆線材を直径が $50\text{mm}$ の円筒に巻付けた後、巻戻し、再度臨界温度( $T_c$ )及び臨界電流密度( $J_c$ )を測定した。その結果、このような変形を与えた後も、巻付ける前と同様の超電導特性が得られた。

更に、芯線の材質、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、塩皮膜の膜厚、 $\text{CaCuO}_2$ 塩皮膜の膜厚及び熱処理温度等を種々変化させて酸化物被覆線材を製造し、その超電導特性を調べた。その結果、特許請求の範囲から外れる条件で製造した酸化物被覆線材は、いずれも従来方法に比して十分な特性を得ることができなかった。これに対し、本発明で規定した条件範囲においては、前述の実施例と同様の優れた特性が得られた。

【発明の効果】

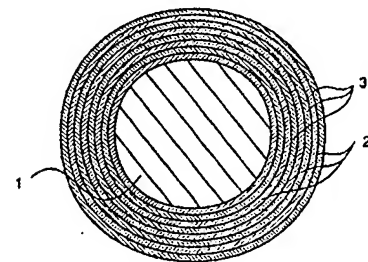
以上説明したように、本発明方法によれば、白金線、白金合金線又は白金若しくは白金合金を被

覆した複合線の周面にスプレーパイロシス法により $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 塩皮膜及び $\text{CaCuO}_2$ 塩皮膜を交互に複数形成し、その後所定の温度で熱処理を行うから、緻密な組織であり、線材の長手方向に配向した $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超電導高温相が安定して形成される。このため、本発明方法により形成された超電導酸化物被覆線材は臨界電流密度が高く、可視性が優れている。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例方法を示す製造途中の超電導酸化物被覆線材の半径方向の断面図、第2図は同じくその長手方向の断面図である。

1;白金線、2; $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 硝酸塩皮膜、3; $\text{CaCuO}_2$ 硝酸塩皮膜



第 1 図



第 2 図

出願人 藤倉電線株式会社

代理人 弁理士 藤巻正憲